

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/002580

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C18/12 C23C24/04 C23C18/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CABALLERO A C ET AL: "Dopant Distribution and Grain Growth Control in BaTiO3 Ceramics Doped with ZnO-SiO2-P2O5" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 17, no. 10, August 1997 (1997-08), pages 1223-1230, XP004217016 ISSN: 0955-2219	1,2,7-15
Y	page 1223, paragraphs 1,2 - page 1224 ----- -/--	4-6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 March 2005

Date of mailing of the international search report

11.05.05

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boussard, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/002580

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEN R ET AL: "Structure, sintering behavior and dielectric properties of silica-coated BaTiO ₃ " MATERIALS LETTERS, NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM, NL, vol. 54, no. 4, June 2002 (2002-06), pages 314-317, XP004352999 ISSN: 0167-577X	1,2,7-15
Y	page 315, paragraph 1 - page 316, paragraph 3.2.2	4-6
X	----- HUBER C.: "New application of the core-shell concept to ferroelectric nanopowders" JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 13, 2003, pages 650-653, XP002282524 cited in the application	1,2,7-15
Y	the whole document	4-6
Y	----- US 6 337 032 B1 (CHIVUKULA VASANTA ET AL) 8 January 2002 (2002-01-08) column 2, lines 32-39; claim 1	4-6
A	----- AZOUGH F ET AL: "A Transmission Electron Microscope Study of Commercial X7R-Type Multilayer Ceramic Capacitors" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 18, no. 7, 1 July 1998 (1998-07-01), pages 751-758, XP004124697 ISSN: 0955-2219 paragraph [0001]	1-15
A	----- US 6 087 287 A (HONDA MUTSUMI ET AL) 11 July 2000 (2000-07-11) column 2, line 47 - column 3, line 5	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2004/002580

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-15

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2004/002580

Continuation of Box III

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-15

Method claims 1 to 15 disclose a process for obtaining a ferroelectric composite material, comprising a step in which particles of a ferroelectric composite material are brought into contact with a fluid that is under pressure and contains a solvent and a precursor of a dielectric compound, prior to a second step in which a dense composite material is formed by sintering the coated particles.

2. Claims 16-20

Product claims 16 to 20 disclose a composite material made from coated ferroelectric particles in a dielectric compound matrix, the matrix being composed of particles.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/002580

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6337032	B1	08-01-2002	US	6066581 A		23-05-2000

US 6087287	A	11-07-2000	JP	3487539 B2		19-01-2004
			JP	10308321 A		17-11-1998
			CN	1204846 A ,C		13-01-1999
			DE	69825664 D1		23-09-2004
			EP	0877399 A2		11-11-1998
			US	5977006 A		02-11-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/002580

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C23C18/12 C23C24/04 C23C18/16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CABALLERO A C ET AL: "Dopant Distribution and Grain Growth Control in BaTiO3 Ceramics Doped with ZnO-SiO2-P2O5" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 17, no. 10, août 1997 (1997-08), pages 1223-1230, XP004217016 ISSN: 0955-2219	1,2,7-15
Y	page 1223, alinéas 1,2 - page 1224 ----- -/--	4-6

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 mars 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05.03

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Boussard, N

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/002580

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEN R ET AL: "Structure, sintering behavior and dielectric properties of silica-coated BaTiO ₃ " MATERIALS LETTERS, NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM, NL, vol. 54, no. 4, juin 2002 (2002-06), pages 314-317, XP004352999 ISSN: 0167-577X	1,2,7-15
Y	page 315, alinéa 1 - page 316, alinéa 3.2.2	4-6
X	----- HUBER C.: "New application of the core-shell concept to ferroelectric nanopowders" JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 13, 2003, pages 650-653, XP002282524 cité dans la demande	1,2,7-15
Y	le document en entier	4-6
Y	----- US 6 337 032 B1 (CHIVUKULA VASANTA ET AL) 8 janvier 2002 (2002-01-08) colonne 2, ligne 32-39; revendication 1	4-6
A	----- AZOUGH F ET AL: "A Transmission Electron Microscope Study of Commercial X7R-Type Multilayer Ceramic Capacitors" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 18, no. 7, 1 juillet 1998 (1998-07-01), pages 751-758, XP004124697 ISSN: 0955-2219 alinéa [0001]	1-15
A	----- US 6 087 287 A (HONDA MUTSUMI ET AL) 11 juillet 2000 (2000-07-11) colonne 2, ligne 47 - colonne 3, ligne 5	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2004/002580

Cadre II Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2(a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n°
se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
2. ☐ Les revendications n°
se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
3. ☐ Les revendications n°
sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre III Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°
4. ☒ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est
1 - 15

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1-15

Les revendications de méthode 1 à 15 divulguent un procédé d'obtention d'un matériau composite ferroélectrique comprenant l'étape d'une mise en contact des particules d'un composé ferroélectrique avec un fluide maintenu sous pression et contenant un solvant et un précurseur d'un composé diélectrique avant de former, lors d'une deuxième étape, un matériau composite dense par frittage des particules enrobées.

2. revendications: 16-20

Les revendications de produits 16 à 20 divulguent un matériau composite formé de particules ferroélectriques enrobées dans une matrice d'un composé diélectrique, la matrice étant formée de particules.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/002580

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6337032	B1	08-01-2002	US 6066581 A	23-05-2000
US 6087287	A	11-07-2000	JP 3487539 B2	19-01-2004
			JP 10308321 A	17-11-1998
			CN 1204846 A ,C	13-01-1999
			DE 69825664 D1	23-09-2004
			EP 0877399 A2	11-11-1998
			US 5977006 A	02-11-1999

PROCEDE D'OBTENTION D'UN MATERIAU COMPOSITE FERROELECTRIQUE

L'invention concerne le domaine des matériaux diélectriques entrant
5 notamment dans la constitution de composants microélectroniques haute
fréquence, tels que condensateurs, résonateurs, filtres accordables, lignes
de propagation, déphaseurs, etc. ainsi que dans les antennes radar.

L'invention s'applique notamment aux composants présents dans
les systèmes de télécommunication dont la fonction est l'émission, la
10 réception et le filtrage des signaux.

Les matériaux utilisés sont généralement des matériaux composites
comprenant un composé ferroélectrique et au moins un composé
diélectrique à faibles pertes, généralement sous la forme d'un oxyde. La
présence d'un composé diélectrique à faibles pertes améliore les propriétés
15 électroniques du matériau ferroélectrique.

Ces matériaux peuvent être obtenus par des procédés céramiques
classiques consistant à mélanger des poudres contenant une phase
ferroélectrique et une phase diélectrique à faibles pertes. On pourra à cet
égard se référer aux publications suivantes :

20 Alberta E. F., Guo R., Bhalla A. S., « Novel BST:MgTiO₃ composites
for frequency agile applications », Ferroelectrics, 2002, vol.268, p.169-174,
ce document divulgue un matériau composite obtenu par mélange puis
frittage de Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (BST) avec du MgTiO₃ (MT).

Xiong Z. X., Zhou X. J., Zen, W. Z., Baba-Khishi K. Z., Chen S. T.,
25 « Development of ferroelectric ceramics with high Dielectric constant and
low dissipation factor for high-voltage capacitors », ce document divulgue
un matériau composite formé à partir de BaTiO₃, BaZrO₃ et BaSnO₃ dopés
avec MnSiO₃, WO₃, CeO₂, Bi₂(SnO₃)₃ et ZnO.

Certaines techniques d'obtention de ces matériaux consistent à
30 former des particules de type « cœur-écorce ». Ces particules sont formées
par enrobage de grains d'un composé ferroélectrique par une couche mince
généralement de diélectrique. Elles sont ensuite frittées pour former un
matériau dense.

Les techniques d'enrobage mises en oeuvre peuvent être des techniques d'enrobage par voie sol-gel. On pourra à cet égard se référer aux publications suivantes :

5 Liu X., Shin W.Y., Shih W.H., « Effects of copper coating on the crystalline structure of the fine barium titanate particles », Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80 (11), p.2781-2788, ce document divulgue une technique d'enrobage de particules de BaTiO_3 par une couche de cuivre,

10 Harkulich T. M., Magder J., Vukasovich M. S., Lockhart R. J. « Ferroelectrics of ultrafine particle size: II, grain growth inhibition studies », Journal of the American Ceramic Society, 1966, 49(6), 295-9, ce document divulgue une technique d'enrobage de particules de BaTiO_3 par une couche d'oxyde de tantale,

15 Huber C., Treguer-Delapierre M., Elissalde C., Weill F., Maglione M., « New application of the core-shell concept to ferroelectric nanopowder », Journal of Materials Chemistry, 2003, 13, p. 650-653, ce document divulgue des particules nanométriques de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ enrobées par une couche de silice (SiO_2),

20 Yue Z., Wang X., Zhang L., Yao X., « Temperature stable $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - based composite ceramics prepared by particle-coating method », Journal of materials science letters, 1997, 16(6), p. 1354-1356, ce document divulgue des particules de céramique composite à base de $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ enrobées d'une couche mince vitreuse de $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$.

25 Lors de l'étape de frittage, la couche d'enrobage (écorce) qui entoure chaque particule ferroélectrique (cœur) empêche la croissance de ces particules. En effet, la couche d'enrobage isole les particules ferroélectriques les unes des autres et les empêche de se regrouper pour former des particules de plus grande taille. Les techniques d'enrobage permettent donc de mieux contrôler la taille des grains dans le matériau
30 final et d'obtenir une répartition homogène des grains.

Les étapes d'enrobage et de frittage conduisent à l'obtention d'un matériau composite dense formé de particules ferroélectriques enrobées dans une matrice continue de composé diélectrique.

Les propriétés électroniques recherchées sont une permittivité diélectrique et une accordabilité similaires à celles du composé ferroélectrique et une diminution de la sensibilité thermique et des pertes diélectriques. L'accordabilité est définie comme la variation relative de la permittivité du matériau en fonction du champ appliqué au matériau.

Un but de l'invention est de fournir une technique d'obtention d'un matériau composite diélectrique comprenant au moins un composé ferroélectrique et au moins un composé diélectrique à faibles pertes, permettant de contrôler de manière précise la structure du matériau composite obtenu.

Le contrôle de la structure du matériau composite permet la réalisation de composants agiles en fréquence. Le caractère agile du composant réside dans la possibilité de modifier sa réponse fréquentielle par le biais d'un champ électrique qui lui est appliqué.

A cet effet l'invention propose un procédé d'obtention d'un matériau composite ferroélectrique, comprenant les étapes consistant à :

- enrober des particules d'un composé ferroélectrique d'une couche d'un composé diélectrique,

- former un matériau composite dense par frittage des particules enrobées,

caractérisé en ce que l'étape d'enrobage comprend une mise en contact des particules du composé ferroélectrique avec un fluide contenant au moins un solvant et un précurseur du composé diélectrique, le fluide étant maintenu sous pression.

Dans le cadre de l'invention, on considère que le fluide contenant le solvant et le précurseur est sous pression lorsqu'il est maintenu à une pression supérieure à environ 10 bar (soit 10^6 Pa).

De préférence, le fluide est maintenu à une température supérieure à 10°C.

De préférence, le fluide est maintenu à des conditions de température et de pression supercritiques.

Les conditions de température et de pression supercritiques sont définies par rapport à la pression et à la température au point critique du

fluide sous forme pure ou de mélange. On considère que la température et la pression critique de ce fluide sont égales à la température et à la pression critique du solvant majoritaire.

La détermination des conditions de l'étape d'enrobage des
5 particules du composé ferroélectrique en milieu fluide supercritique sous pression permet de contrôler avec précision les paramètres structuraux du matériau final obtenu, et notamment l'épaisseur de la couche d'enrobage obtenue.

L'étape d'enrobage des particules du composé ferroélectrique sous
10 pression conduit à l'obtention de particules enrobées dont la couche d'enrobage diélectrique est particulièrement « propre », c'est à dire contenant peu de radicaux résiduels en comparaison avec les techniques d'enrobage de l'art antérieur.

En outre, l'étape d'enrobage sous pression favorise l'étape
15 ultérieure de frittage. En effet, dans le procédé de l'invention, l'étape d'enrobage conduit à l'obtention non seulement de particules enrobées (particules de type II) mais également de particules nanostructurées formées exclusivement du matériau d'enrobage (particules de type I). Lors de l'étape de frittage, ces particules de type I se répartissent dans les
20 interstices formés entre les particules enrobées.

L'expression « nanostructuré » définit un assemblage de particules de taille nanométrique, c'est à dire présentant des dimensions de l'ordre de quelques nanomètres.

Grâce à la présence de ces particules de type I et de la couche
25 d'enrobage des particules de type II, il est possible d'obtenir un matériau composite final dense en appliquant une pression et/ou une température de frittage moins élevées que dans les procédés de l'art antérieur.

Le composé ferroélectrique utilisé peut être choisi parmi les matériaux suivants : PbTiO_3 , PZT, PMN, LiNbO_3 , KNbO_3 , KTN, BaTiO_3 ,
30 $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$.

Les particules de composé ferroélectrique sont par exemple constituées des matériaux suivants : $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) avec x compris entre 0 et 1, ou BaTiO_3 .

Le matériau diélectrique d'enrobage peut être choisi notamment parmi les oxydes suivants : Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgTiO_3 , ZrO_2 , HfO_2 , SnO_2 , SnO_3 , Ta_2O_5 .

Grâce au procédé de l'invention, des nitrures peuvent également
5 être utilisés pour l'enrobage. L'enrobage par des nitrures n'était pas possible avec les techniques d'enrobage par voie sol-gel de l'art antérieur (qui ne permettent qu'un enrobage par des oxydes).

Le précurseur du composé diélectrique peut être choisi dans la famille des sels, des acétates, acétyle acétonates, alcoxydes et plus
10 généralement dans la famille des complexes métalliques et organométalliques.

Le solvant utilisé peut avantageusement être du dioxyde de carbone CO_2 (dans le cas d'un enrobage aux oxydes) ou encore de l'ammoniac NH_3 (dans le cas d'un enrobage aux nitrures).

15 Le solvant peut également être choisi parmi les alcools, l'eau et leurs mélanges.

Dans une mise en œuvre de l'invention, le procédé comprend en outre une étape préalable de synthèse des particules de composé ferroélectrique, cette synthèse étant réalisée sous pression. En outre, la
20 synthèse des particules peut être réalisée à une température supérieure à 10°C .

De préférence, la synthèse est réalisée dans des conditions de température et de pression supercritiques.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir un matériau composite
25 final formé de particules ferroélectriques enrobées dans une matrice d'un composé diélectrique, dans lequel la matrice de composé diélectrique est formée de particules dont la taille peut varier en fonction de la température de frittage du nanomètre à quelques millimètres.

D'autres caractéristiques et avantages ressortiront encore de la
30 description qui suit, laquelle est purement illustrative et non limitative et doit être lue en regard des figures annexées parmi lesquelles :

- la figure 1 représente schématiquement un exemple d'installation permettant de mettre en œuvre l'étape d'enrobage du procédé de l'invention,

5 - la figure 2 est une image obtenue par microscopie électronique à balayage de particules de $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ (BST) micrométriques avant enrobage,

- les figures 3A et 3B sont des images obtenues par microscopie électronique à balayage de particules de BST enrobées d'alumine obtenues respectivement en électrons secondaires (contraste topographique) et en
10 électron rétrodiffusés (contraste chimique),

- la figure 4 est un diagramme représentant le profil de composition chimique d'une particule de BST enrobée d'alumine,

- la figure 5 est une image obtenue par microscopie électronique à balayage d'une coupe de matériau composite obtenu par frittage des
15 particules de BST enrobées,

- la figure 6A représente l'évolution de la capacité de particules de BST enrobées avant frittage en fonction de la température et de la fréquence du signal qui leur est appliqué et la figure 6B représente l'évolution de la permittivité ϵ' d'une céramique de BST ne contenant pas
20 d'alumine en fonction de la température et de la fréquence du signal qui lui est appliqué,

- la figure 7 représente l'évolution de la permittivité du matériau composite obtenu par frittage des particules de BST enrobées,

- les figures 8A et 8B représentent dans un diagramme
25 tridimensionnel les variations du coefficient de pertes diélectriques $\tan\delta$ respectivement pour une céramique classique de BST et pour le matériau composite BST/alumine fritté en fonction de la température et de la fréquence appliquée,

- la figure 9 représente dans un diagramme tridimensionnel les
30 variations de l'accordabilité du matériau composite BST/alumine fritté en fonction de la température et du champ électrique appliqué, pour une fréquence de 100 kHz,

- la figure 10 représente les variations du coefficient de perte diélectrique $\tan\delta$ du matériau composite BST/alumine en fonction du champ électrique, pour différentes fréquences appliquées.

L'installation de la figure 1 permet de synthétiser des particules de
5 $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ (BST) micrométriques enrobées d'une couche nanostructurée d'alumine Al_2O_3 .

L'installation comprend les éléments suivants :

- un réacteur de dépôt 1 présentant un volume intérieur de 26,5 cm^3 ,
- 10 - une bonbonne 2 contenant du solvant sous forme de dioxyde de carbone CO_2 , et relié par un conduit d'alimentation au réacteur 1,
- un cryostat 3 permettant de réguler la température du CO_2 injecté par une pompe haute pression 4 alimentant le réacteur 1,
- la pompe haute pression 4,
- 15 - un enroulement chauffant 5 disposé autour du réacteur de dépôt 1,
- un appareil de régulation 6 de l'élément chauffant 5,
- un capteur de pression 7 permettant de mesurer la pression dans le réacteur de dépôt 1,
- 20 - un organe de sécurité 8 sous la forme d'un disque de rupture apte à libérer la pression en cas de montée trop importante de la pression dans le réacteur,
- une vanne 9 de dépressurisation du réacteur 1.

La poudre micrométrique de BST destinée à être enrobée peut être
25 observée sur la figure 2. Un mélange contenant 300 mg de poudre de BST obtenu par voie céramique, 240 mg d'acétylacétonate d'aluminium et 4,5 mL d'éthanol absolu $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ est introduit dans le réacteur de dépôt 1. La pompe haute pression 4 est ensuite activée de manière à faire pénétrer dans le réacteur de dépôt 1 du CO_2 en provenance de la bonbonne 2 de
30 manière à obtenir une proportion de $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ de 80/20 molaire dans le réacteur. Le CO_2 est maintenu à une température de 20°C par le cryostat 3.

Le réacteur est ensuite chauffé jusqu'à une température de 200°C par l'enroulement chauffant 5, la température de l'élément chauffant étant régulée par l'appareil de régulation 6. Le chauffage à 200°C induit une augmentation de la pression dans le réacteur de dépôt 1. La pression
5 mesurée par le capteur de pression 7 est sensiblement égale à 20MPa.

Le mélange réactionnel est maintenu dans ces conditions de température et de pression supercritiques pendant environ 1 heure.

On notera que l'enroulement chauffant 5 est disposé contre la partie supérieure du corps du réacteur 1 de manière à générer dans le réacteur un
10 gradient de température et ainsi une mise en mouvement des particules de BST à enrober.

Le réacteur de dépôt est ensuite dépressurisé jusqu'à la pression atmosphérique par actionnement de la vanne 9, le réacteur étant maintenu à la température de 200°C pendant la dépressurisation. Le réacteur est
15 ensuite refroidi à température ambiante.

La dépressurisation du réacteur conduit à une extraction totale du solvant.

Le matériau contenu dans le réacteur est alors constitué d'une poudre sèche et propre (qui peut être observée sur les figures 3A et 3B)
20 comprenant deux types de particules :

- une population de particules de type I constituée de particules sphériques d'alumine,

- une population de particules de type II constituée par des grains de BST enrobés d'alumine.

25 La détermination de la nature de ces deux types de particules a été validée par spectroscopie Auger. La décomposition de l'acétylacétonate d'aluminium précurseur induit la croissance de nanoparticules d'alumine (dimensions d'environ 5 à 200 nm) qui s'agrègent en particules sphériques d'alumine nanostructurées (formant ainsi les particules de type I) ou se
30 déposent à la surface des particules de BST sous forme d'une couche nanostructurée (particules de type II).

La figure 4 représente le profil de composition chimique d'une particule de BST enrobée d'alumine (particule de type II).

La poudre contenant les particules de BST enrobées est mise en forme par pressage uniaxial à 100 MPa pendant 1 minute et frittage à 1400°C pendant 2 heures, ce qui conduit à la formation d'un matériau composite ferroélectrique BST/alumine.

5 La figure 5 montre que le matériau composite obtenu est dense et constitué de grains de BST (zones claires) isolés les uns des autres par de l'alumine (zones foncées). La couche nanostructurée d'alumine empêche la croissance des grains de BST durant le frittage. En outre, les particules d'alumine nanostructurées libèrent des particules de petite taille qui
10 viennent combler les espaces entre les grains de BST. Il s'ensuit que la structure du matériau composite obtenu est particulièrement dense et présente peu de vides. Le fait que l'alumine se présente sous forme nanostructurée permet de diminuer la température de frittage (1400°C) par rapport à la température classique de frittage de l'alumine (1600°C).

15 Le contrôle des conditions de l'étape d'enrobage des particules de BST en milieu fluide supercritique permet de déterminer avec précision la structure du matériau composite final BST/alumine et notamment l'épaisseur de la couche d'enrobage d'alumine.

Les paramètres de l'étape d'enrobage sous fluide supercritique
20 pouvant être modifiés pour ajuster les caractéristiques structurales du matériau composite sont les suivants :

- pression dans le réacteur,
- température d'enrobage,
- concentration en précurseur,
- 25 - temps de séjour dans le réacteur,
- nature du solvant supercritique,
- ajout d'un co-solvant.

Ces paramètres peuvent être ajustés pour contrôler les caractéristiques du cœur de BST des particules enrobées (taille du cœur, morphologie, composition chimique, etc.), les caractéristiques de la coque
30 d'alumine (caractéristiques de la nanostructure, composition chimique, etc.). Un tel ajustement des paramètres n'était pas possible avec les techniques d'enrobage de l'art antérieur.

L'étape de frittage influe également sur la structure finale du matériau composite. Les paramètres déterminants sont :

- la pression de frittage,
- la température de frittage,
- 5 - la durée de frittage.

Ces paramètres peuvent également être ajustés pour contrôler la cohésion de l'ensemble.

Les caractéristiques diélectriques de ce matériau composite déterminées par mesure d'impédance ont été comparées aux
10 caractéristiques d'une céramique de BST ne contenant pas d'alumine frittée pendant 2 heures à 1400°C. Une amélioration des propriétés diélectriques du matériau BST/ Al_2O_3 peut être constatée par rapport au matériau BST seul. Ainsi, on observe :

- un élargissement du pic de permittivité et par conséquent une
15 diminution de la sensibilité thermique du matériau sans déplacement du maximum de permittivité,
- de faibles pertes diélectriques $\tan\delta$,
- une conservation des propriétés électriques jusqu'à des
fréquences de quelques gigahertz, notamment ferroélectrique et non-
20 linéaire de la poudre initiale de BST enrobé d'alumine,
- une accordabilité indépendante de la fréquence (pour une fréquence comprise sensiblement entre 100 hertz et 1 gigahertz) et un coefficient de pertes diélectriques $\tan\delta$ indépendant du champ électrique appliqué au matériau.

25 La figure 6A représente l'évolution de la capacité C de particules de BST enrobées avant frittage en fonction de la fréquence qui leur est appliquée. La figure 6B représente l'évolution de la permittivité ϵ' de la céramique de BST ne contenant pas d'alumine en fonction de la fréquence qui lui est appliquée. La poudre de BST enrobée, avant frittage, présente un
30 maximum de capacité à 250K environ, quelque soit la fréquence qui lui est appliquée (figure 6A). La céramique de BST sans addition d'alumine présente une permittivité maximale à 285K (figure 6B). La permittivité

mesurée présente un pic très fin centré sur la température de Curie correspondant à la transition paraélectrique/ferroélectrique du BST.

Le matériau composite BST/alumine fritté (figure 7) présente un maximum de permittivité (ou de capacité) à la même température (250K) que la poudre de BST non frittée (figure 6), ce qui permet de mettre en évidence le fait que l'alumine empêche la croissance des grains de BST. Un second pic de permittivité observé à la température de 215K correspondant à la transition tétragonal/orthorhombique du BST se retrouve également pour la poudre non frittée et pour le matériau composite BST/alumine fritté.

Une comparaison des figures 8A et 8B permet de mettre en évidence l'amélioration apportée par le matériau composite BST/alumine par rapport à une céramique de BST sans addition d'alumine, en terme de pertes diélectriques. La figure 8A représente les variations du coefficient de perte diélectrique $\tan\delta$ pour une céramique classique de BST en fonction de la température et de la fréquence appliquée. La figure 8B représente les variations du coefficient de perte diélectrique $\tan\delta$ pour le matériau composite BST/alumine fritté. Contrairement à une céramique de BST classique, le coefficient de pertes diélectriques $\tan\delta$ du matériau composite BST/alumine varie peu en fonction de la température et de la fréquence. En outre, on peut observer sur la figure 8B, que le coefficient de perte est inférieur à 1% (limite requise pour les applications microélectroniques) sur une large zone de température et de fréquence (zone représentée en clair) et reste proche de cette limite (il atteint au maximum 2,5%) en dehors de cette zone (zone représentée en foncé).

La figure 9 représente les variations de l'accordabilité du matériau composite BST/alumine fritté en fonction de la température et du champ électrique appliqué, pour une fréquence de 100 kHz. L'accordabilité est définie comme la variation relative de la permittivité en fonction du champ appliqué. On observe sur cette figure que les propriétés non linéaires du BST sont également conservées dans le matériau BST/alumine fritté.

L'accordabilité du matériau composite BST/alumine atteint 2% à la température du maximum de permittivité (température de Curie) pour un champ électrique modeste de 0,8 kV/cm.

La figure 10 représente les variations du coefficient de pertes diélectriques $\tan\delta$ du matériau composite BST/alumine en fonction du champ électrique appliqué au matériau, pour différentes fréquences de ce champ. Les mesures réalisées à 300K montrent que l'accordabilité est indépendante de la fréquence du champ pour des fréquences comprises entre 100 Hz et 1MHz et que les pertes diélectriques ne dépendent pas du champ électrique appliqué.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un matériau composite ferroélectrique, comprenant les étapes consistant à :

5 - enrober des particules d'un composé ferroélectrique d'une couche d'un composé diélectrique,

 - former un matériau composite dense par frittage des particules enrobées,

 caractérisé en ce que l'étape d'enrobage comprend une mise en
10 contact les particules du composé ferroélectrique avec un fluide contenant au moins un solvant et un précurseur du composé diélectrique, le fluide étant maintenu sous pression.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fluide est maintenu à une température supérieure à 10°C.

15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le fluide contenant le solvant et le précurseur est maintenu à des conditions de température et de pression supercritiques.

 4. Procédé selon l'une des revendications qui précèdent, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape préalable de synthèse
20 des particules de composé ferroélectrique, cette synthèse étant réalisée sous pression.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la synthèse des particules est réalisée à une température supérieure à 10°C.

25 6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que la synthèse est réalisée dans des conditions de température et de pression supercritiques.

 7. Procédé selon l'une des revendications qui précèdent, caractérisé en ce que le composé ferroélectrique est choisi parmi les matériaux suivants : PbTiO_3 , PZT, PMN, LiNbO_3 , KNbO_3 , KTN, BaTiO_3 ,
30 $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le composé ferroélectrique est du $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ou BaTiO_3 .

9. Procédé selon l'une des revendications qui précèdent, caractérisé en ce que le composé diélectrique est choisi parmi les oxydes ou les nitrures.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le
5 composé diélectrique est choisi parmi les oxydes suivants : Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , $MgTiO_3$, ZrO_2 , HfO_2 , SnO_2 , SnO_3 , Ta_2O_5 .

11. Procédé selon l'une des revendications qui précèdent, caractérisé en ce que le précurseur du matériau diélectrique est choisi dans la famille des sels, des complexes métalliques et organométalliques,
10 notamment dans la famille des acétates, acétyle acétonates ou alcoxydes.

12. Procédé selon l'une des revendications qui précèdent, caractérisé en ce que le solvant comprend du CO_2 ou du NH_3

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi les alcools, l'eau ou leur mélange.

15 14. Procédé selon l'une des revendications qui précèdent, caractérisé en ce que les particules de composé ferroélectrique présentent des dimensions de l'ordre de 5 nm à 1 μm .

15. Procédé selon l'une des revendications qui précèdent, caractérisé en ce que la couche de composé diélectrique d'enrobage
20 présente une épaisseur de l'ordre de 1 nm à 10 μm .

16. Matériau composite formé de particules ferroélectriques enrobées dans une matrice d'un composé diélectrique, caractérisé en ce que la matrice de composé diélectrique est formée de particules.

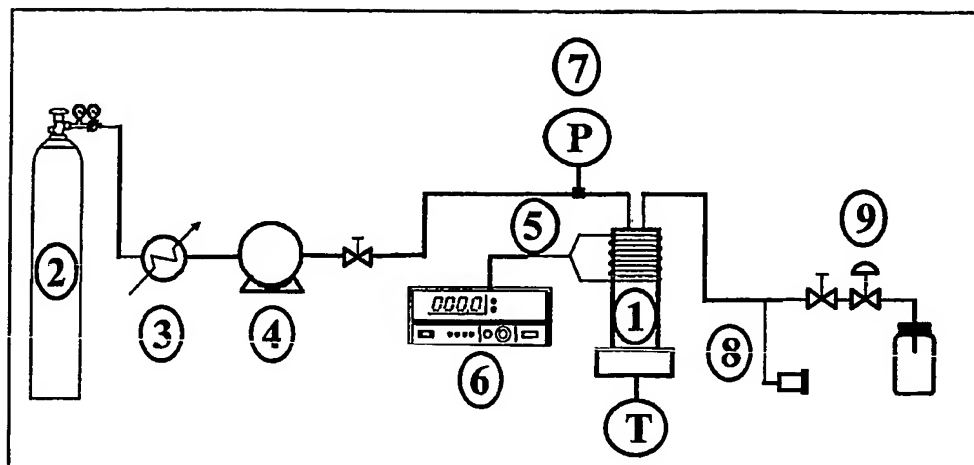
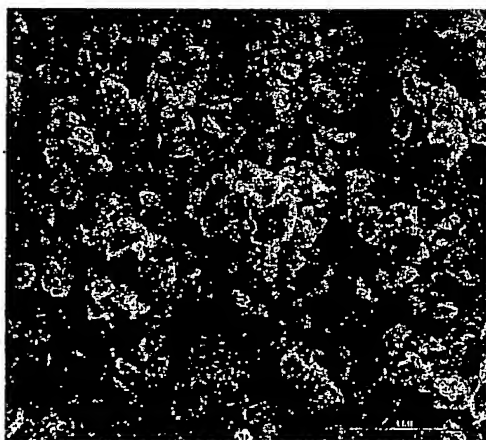
17. Matériau selon la revendication 16, caractérisé en ce que la
25 taille des particules formant la matrice est comprise entre 1 nanomètre et quelques millimètres.

18. Matériau selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce que les particules ferroélectriques présentent des dimensions de l'ordre de 5 nanomètres à 1 micromètre.

30 19. Matériau selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que les particules ferroélectriques sont formées de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$.

20. Matériau selon l'une des revendications 16 à 19, caractérisé en ce que la matrice de composé diélectrique est formée de Al_2O_3 .

1 / 7

FIG. 1FIG. 2

217

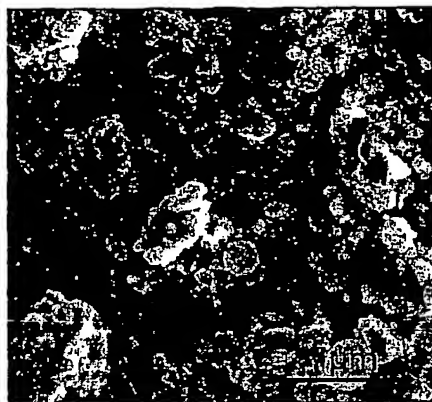


FIG. 3A

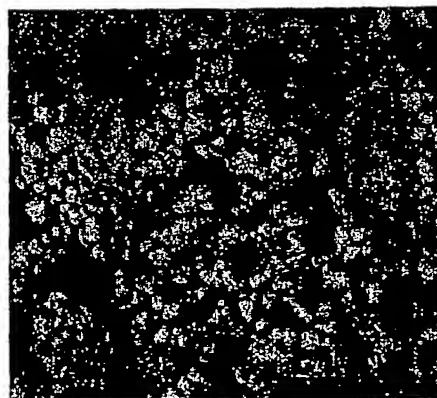
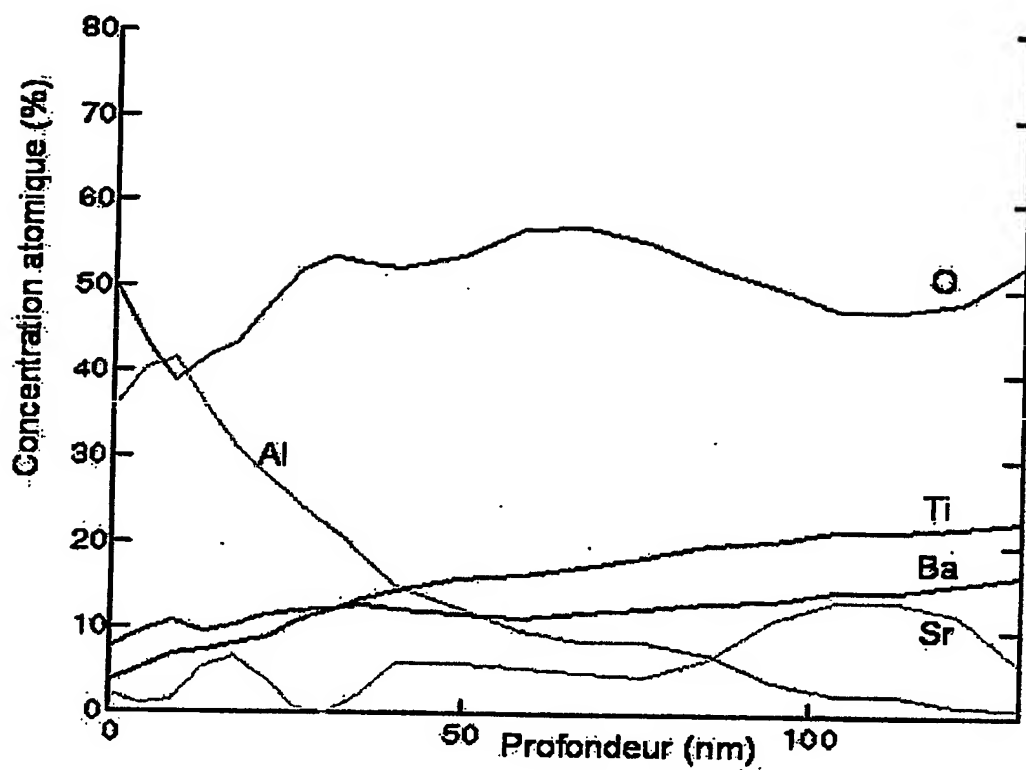
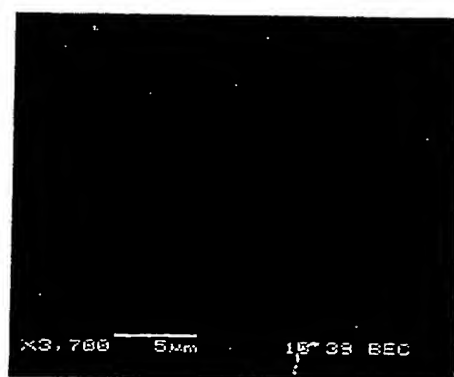
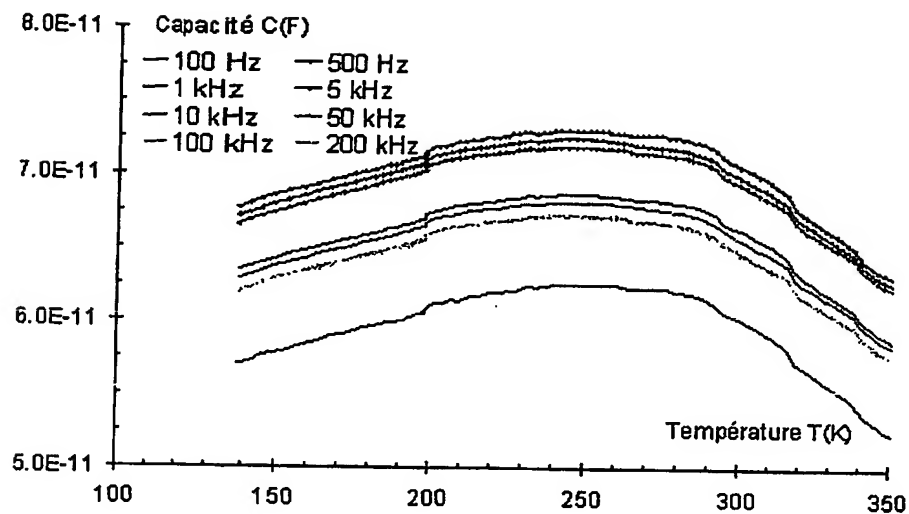
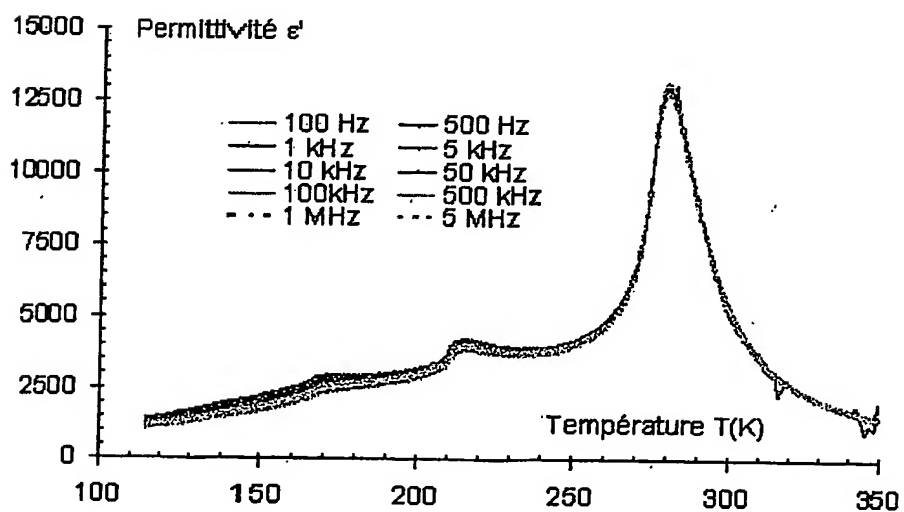


FIG. 3B

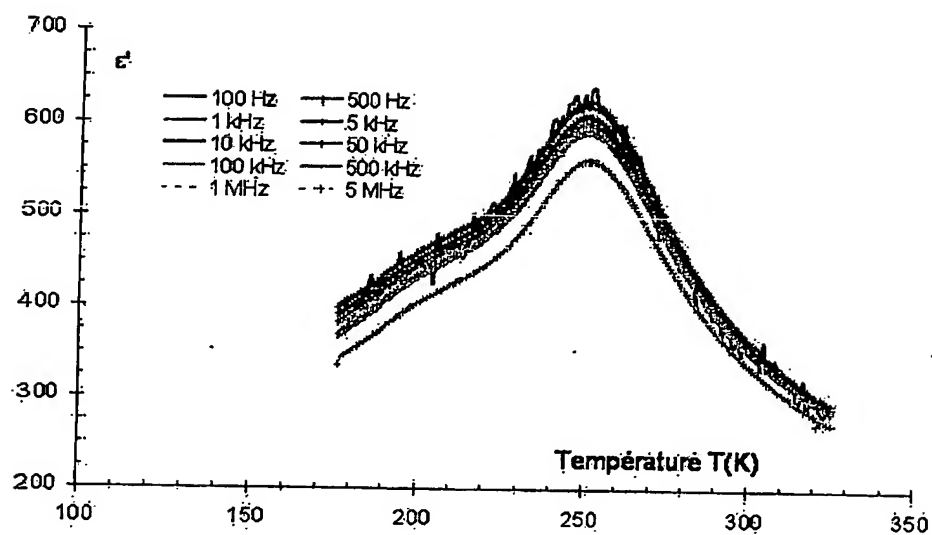
3 / 7

FIG. 4FIG. 5

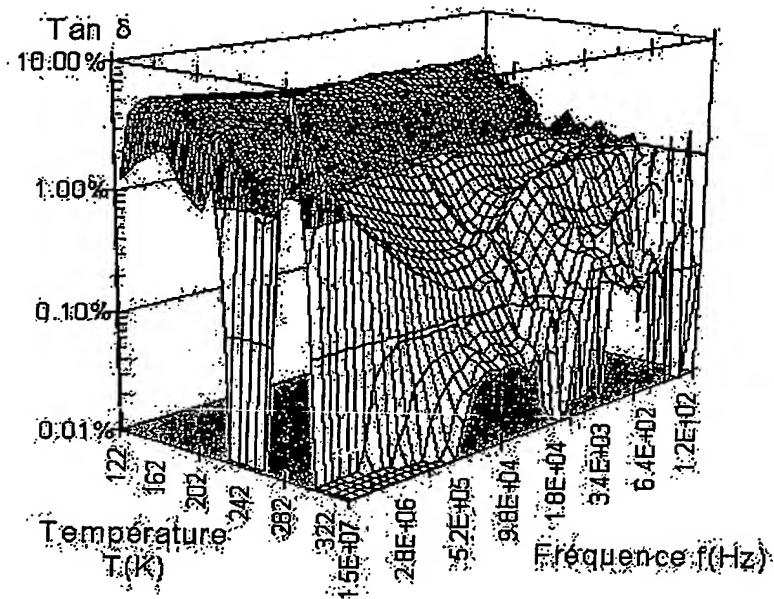
4 / 7

FIG. 6AFIG. 6B

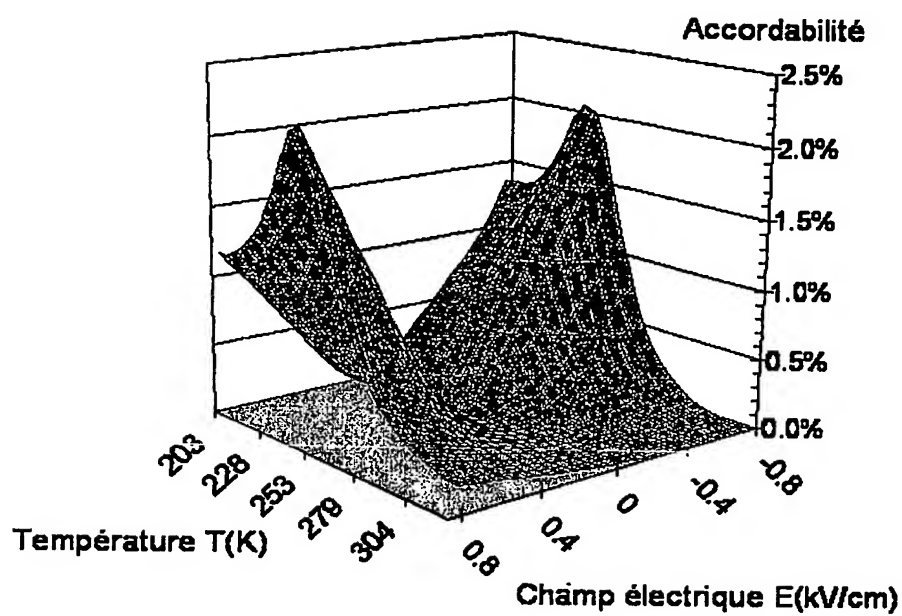
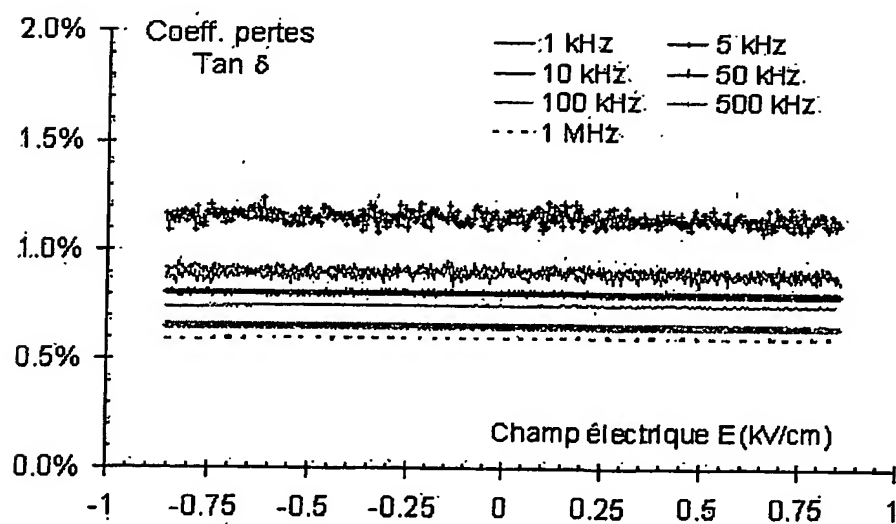
5 / 7

FIG. 7

6 / 7



7 / 7

FIG.9FIG.10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.